

ЛИТЕРАТУРА

1. Hansen P. C.//BIT. 1987. 27. P. 534.
2. Hansen P. C.//Inverse Problems. 1992. 8. P. 849.
3. Hansen P. C., O'Leary D. P.//Report UMIACS-TR-91-142, Dept. of Comput. Science, Univ. of Maryland, 1991.
4. Kitagawa T.//Japan J. Appl. Math. 1987. 4. P. 371.
5. Hadamard J. Lectures on Cauchy's Problem in Linear Partial Differential Equations, Yale Univ. Press. New Haven, 1923.
6. Generalized Inverses and Applications/Ed. M. Z. Nashed. N. Y.: Acad. Press. 1976.
7. Воеводин В. В., Кузнецов Ю. А. Матрицы и вычисления. М., 1984.
8. Тихонов А. Н.//ДАН СССР. 1963. 153, № 1. С. 49.
9. Тихонов А. Н.//ДАН СССР. 1963. 151, № 3. С. 501.
10. Гончарский А. В., Леонов А. С., Ягола А. Г.//ЖВМ и МФ. 1973. 13, № 2. С. 294.
11. Ягола А. Г.//ДАН СССР. 1979. 245, № 1. С. 37.
12. Леонов А. С.//ДАН СССР. 1979. 245, № 2. С. 300.
13. Leonov A. S., Yagola A. G.//Ill-posed Problems in the Natural Sciences: Proc. of the Intern. Conf./Eds. A. N. Tikhonov et al. Utrecht: VSP; Moscow: TVP, 1992. P. 71.
14. Леонов А. С.//ДАН СССР. 1982. 262, № 6. С. 1306.
15. Кочиков И. В., Матвиенко А. Н., Ягола А. Г.//ЖВМ и МФ. 1984. 24, № 7. С. 1087.
16. Тихонов А. Н., Гончарский А. В., Степанов В. В., Ягола А. Г. Регуляризирующие алгоритмы и априорная информация. М., 1983.
17. Тихонов А. Н., Гончарский А. В., Степанов В. В., Ягола А. Г. Численные методы решения некорректных задач. М., 1990.
18. Тихонов А. Н., Гласко В. Б.//ЖВМ и МФ. 1965. 5, № 3. С. 463.
19. Леонов А. С.//Матем. сб. 1983. 122(164), № 3(11). С. 405.
20. Леонов А. С.//ЖВМ и МФ. 1978. 18, № 6. С. 1363.
21. Wahba G.//SIAM J. Numer. Anal. 1977. 14, N 4. P. 651.
22. Бакушинский А. Б.//ЖВМ и МФ. 1984. 24, № 8. С. 1258.
23. Тихонов А. Н.//ДАН СССР. 1985. 280, № 3. С. 559.
24. Тихонов А. Н.//Некорректные задачи естествознания/Под ред. А. Н. Тихонова, А. В. Гончарского. М., 1987. С. 8.
25. Kochikov I. V., Kuramshina G. M., Pentin Yu. A., Yagola A. G.//J. Mol. Struct. 1992. 272. P. 13.
26. Тихонов А. Н., Гласко В. Б., Криксин Ю. А.//ДАН СССР. 1979. 248, № 3. С. 531.
27. Леонов А. С.//ДАН СССР. 1991. 321, № 3. С. 460.
28. Леонов А. С.//ЖВМ и МФ. 1991. 31, № 10. С. 1427.
29. Бакушинский А. Б., Гончарский А. В. Итеративные методы решения некорректных задач. М., 1988.

Поступила в редакцию
27.01.95

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1995. Т. 36, № 4

УДК 539.19+539.2

СВЯЗАННЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ВОДОРОДА В ПОЛЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

О. С. Еркович, В. В. Комаров, А. М. Попова

(НИИЯФ)

Рассматривается взаимодействие положительных ионов водорода с поверхностью металла путем анализа структуры электронного газа в системе «металл+протон». Расчеты проводились в рамках метода многочастичных функционалов плотности. Получены результаты для энергий связи атомов и ионов водорода с поверхностью, положений равновесия и вибрационных энергий протона в поле поверхности. Используемый метод, являясь обобщением метода функционалов плотности, обладает существенно большими возможностями при описании неоднородных ферми-систем за счет более точного описания обменно-корреляционных эффектов.

В опубликованных ранее работах [1—3] нами было показано, что метод функционала плотности, хорошо зарекомендовавший себя при анализе многочастичных ферми-систем [4, 5], нуждается в обобщении, позволяющем описывать обменно-корреляционные эффекты без замены точного гамильтониана системы взаимодействующих частиц суммой одночастичных гамильтонианов. Такой подход базируется на обобщенной теореме Хоэнберга—Кона [1], утверждающей, что полная энергия основного состояния системы N фермионов представляет собой однозначный функционал многочастичной функции плотности $n_m(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m)$, минимум которого реализуется на функции $n_{m0}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m)$, соответствующей пространственному распределению частиц в основном состоянии системы. Многочастичная функция плотности $n_{m0}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m)$ связана с нормированной на единицу волновой функцией чистого основного состояния соотношением

$$n_{m0}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m) = \frac{N!}{m!(N-m)!} \sum_{\alpha} \int d\mathbf{r}_{m+1} \dots d\mathbf{r}_R |\Psi(\mathbf{r}_1\alpha_1, \dots, \mathbf{r}_N\alpha_N)|^2.$$

Обобщенная теорема Хоэнберга—Кона справедлива и для смешанных основных состояний; в этом случае неотрицательная вещественная функция $n_{m0}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m)$ должна удовлетворять условию нормировки

$$\int n_{m0}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_m = \frac{N!}{m!(N-m)!}. \quad (1)$$

Выбор размерности функции плотности при решении конкретных задач определяется структурой гамильтониана системы. Если частицы взаимодействуют между собой посредством парных сил, оптимальным является выбор $m=2$, позволяющий, с одной стороны, без каких бы то ни было приближений описывать корреляцию и обмен, с другой стороны, исключить обработку избыточной информации, используя функции, зависящие от шести, а не $3N$ переменных.

Функционал полной энергии основного состояния ферми-системы при $m=2$ имеет вид [1—3]

$$E_0 = E[n_2] = T[n_2] + \frac{1}{N-1} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 (V(\mathbf{r}_1) + V(\mathbf{r}_2)) n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (2)$$

где $V(r)$ и $W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ — потенциалы взаимодействия частиц с внешним полем и между собой соответственно; $T[n_2]$ — функционал кинетической энергии основного состояния системы, не содержащий явной зависимости от вида $V(\mathbf{r})$ и $W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Для $T[n_2]$ в [3] было получено выражение

$$T[n_2] = \frac{\pi/2}{N-1} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left\{ \frac{3}{5} \left(72 \frac{\pi^4}{\rho^2} \right)^{1/3} n_2^{4/3}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \left[\frac{5}{576} ((\nabla_1 n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2))^2 + (\nabla_2 n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2))^2) n_2^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \frac{1}{480} ((\Delta_1 + \Delta_2) n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)) n_2^{1/3}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right] + O((\nabla n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2))^4) \right\}, \quad (3)$$

где ρ — фактор вырождения, равный числу возможных состояний частицы с различными проекциями дискретных переменных. Слагаемые

в подынтегральном выражении, включающие производные $n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, возникают вследствие некоммутативности операторов координаты и импульса.

Метод многочастичных функционалов плотности был применен нами для описания взаимодействия положительных ионов водорода с поверхностью металла. Для анализа системы «металл + адсорбированный ион» использовано адиабатическое приближение. Анализировалось поведение электронного газа во внешнем поле

$$V(\mathbf{r}) = V^{(0)}(\mathbf{r}) + V^{(1)}(\mathbf{r}),$$

где потенциал $V^{(0)}(\mathbf{r})$ создается ионами остова металла, а $V^{(1)}(\mathbf{r})$ — протонами, находящимися вблизи поверхности металла. Для описания основных свойств металла использовалась модель желе, предполагающая, что положительный заряд ионов кристаллической решетки равномерно распределен по всему объему металла с плотностью \bar{n} [6]. Тогда

$$V^{(0)}(\mathbf{r}) = - \int d\mathbf{r}' \frac{n_+^{(0)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$$

$$n_+^{(0)}(\mathbf{r}) = \bar{n} \Theta(-x), \quad \mathbf{r} = \{x, y, z\},$$

где $\Theta(x)$ — функция Хевисайда, ось Ox направлена в вакуум по нормали к поверхности металла, плоскость поверхности определена условием $x=0$. Потенциал

$$V^{(1)}(\mathbf{r}) = - \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|},$$

где $\mathbf{R} = \{X, Y, Z\}$ — радиус-вектор протона, рассматривался как возмущение. Взаимодействие между электронами чисто кулоновское: $W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{-1}$.

Учитывая уравнение Эйлера—Лагранжа

$$\frac{\delta}{\delta n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} \left(E[n_2] - \mu_2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right) \Big|_{n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n_{20}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} = \mu_2,$$

где μ_2 — постоянная Лагранжа, в нулевом и первом порядках теории возмущений можно получить уравнения

$$\frac{1}{N-1} (V^{(0)}(\mathbf{r}_1) + V^{(0)}(\mathbf{r}_2)) + W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \frac{\delta T[n_2]}{\delta n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} \Big|_{n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n_2^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} = \mu_2^{(0)}, \quad (4)$$

$$\frac{1}{N-1} (V^{(1)}(\mathbf{r}_1) + V^{(1)}(\mathbf{r}_2)) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 \frac{\delta^2 T[n_2] n_2^{(1)}(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)}{\delta n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \delta n_2(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)} \Big|_{n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n_2^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} = \mu_2^{(1)}, \quad (5)$$

где $\mu_2^{(1)}$ и $n_2^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ представляют собой поправки первого порядка к постоянной Лагранжа и двухчастичной функции плотности невозмущенной системы ($\mu_2^{(0)}$ и $n_2^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ соответственно).

Для расчета характеристик невозмущенного электронного газа вблизи поверхности раздела металл—вакуум в работе [2] был использован вариационный подход; пробная функция была выбрана в виде

$$n_2^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C \{ \Phi_1^2(\mathbf{r}_1) \Phi_2^2(\mathbf{r}_2) + \Phi_2^2(\mathbf{r}_1) \Phi_1^2(\mathbf{r}_2) + \\ + \alpha \Phi_1(\mathbf{r}_1) \Phi_2(\mathbf{r}_1) \Phi_1(\mathbf{r}_2) \Phi_2(\mathbf{r}_2) \}, \\ \Phi_i(\mathbf{r}) = \Phi_i(x) = \left(1 - \frac{1}{2} \exp(\beta_i x) \right) \Theta(-x) + \\ + \frac{1}{2} \exp(-\beta_i x) \Theta(x), \quad i = 1, 2,$$

где β_1, β_2 — вариационные параметры, постоянная $C = (1/2) \bar{n}^2 (2 + \alpha)^{-1}$ определена условиями нормировки (1) и электронейтральности металла в целом, а постоянная $\alpha = -(3/2) (\beta_1 + \beta_2)^2 (\beta_1^2 + \beta_1 \beta_2 + \beta_2^2)^{-1}$ — условием конечности потенциала, создаваемого металлом в целом во всех точках пространства. Результаты расчетов представлены в работе [2].

Решение уравнения (5) производилось численными методами с учетом выражения (3) для функционала $T[n_2]$ и теоремы Пуассона:

$$\Delta V(\mathbf{r}) = -4\pi n_+(\mathbf{r}),$$

$$n_+(\mathbf{r}) = n_+^{(0)}(\mathbf{r}) + n_+^{(1)}(\mathbf{r}) = \bar{n} \Theta(-x) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}).$$

Результаты, полученные для $n_2^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, позволили определить энергию взаимодействия протона с поверхностью металла. В соответствии с теоремой Гелл-Манна—Фейнмана [7] она удовлетворяет соотношению

$$U(\mathbf{R}) = - \left\{ V^{(0)}(\mathbf{R}) + \frac{1}{N-1} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 n_2^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left(\frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_1|} + \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_2|} \right) \right\} + \\ + \frac{1}{2(N-1)} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 n_2^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left(\frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_1|} + \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_2|} \right).$$

Для $X > 0,5$ а. е. функция $U(\mathbf{R})$ может быть аппроксимирована выражением

$$U(\mathbf{R}) = \frac{2}{3} \beta \left\{ -\exp\left(\frac{8}{3} \beta X\right) E_1\left(\frac{8}{3} \beta X\right) + \right. \\ + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{4}{3} \beta X\right) E_i\left(\frac{4}{3} \beta X\right) + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{4}{3} \beta X\right) E_1\left(\frac{8}{3} \beta X\right) - \\ \left. - \frac{1}{2} \exp\left(\frac{4}{3} \beta X\right) E_1\left(\frac{8}{3} \beta X\right) \right\},$$

где

$$E_1(z) = \int_z^\infty \frac{e^{-t}}{t} dt, \quad |\arg z| < \pi,$$

$$E_i(x) = \text{V. p.} \int_{-\infty}^x \frac{e^t}{t} dt, \quad x > 0,$$

$$\beta = \frac{1}{2} (\beta_1 + \beta_2).$$

При значении $X = X_0$ энергия взаимодействия имеет минимум, соответствующий связанному состоянию протона с энергией связи E_p .

На больших расстояниях ($X > 4$ а. е.) от поверхности металла $U(\mathbf{R})$ ведет себя как потенциал изображения.

Результаты расчета представлены в табл. 1 в сравнении с экспериментальными данными, полученными в работах [8] для вольфрама, [9] — для иридия, [10] — для никеля и [11] — для меди и палладия. Там же приведены результаты вычислений, выполненных в одночастичном методе функционалов плотности [7].

Таблица 1

Металл	E_p , МэВ			E_a , МэВ			X_0 , а. е.		
	Теория	Эксперимент	Теория [7]	Теория	Эксперимент	Теория [7]	Теория	Эксперимент	Теория [7]
W(100)	10,1	11,3 [8]	9	2,2	3,4 [8]	0,7	1,01	—	1,08
W(110)	10,1	10,3 [8]	9	2,2	3,0 [8]	0,7	1,01	—	1,08
Ir	9,8	9,4 [9]	—	1,5	1,17 [9]	—	1,14	—	—
Pd(110)	8,72	9,09 [11]	—	0,67	0,52 [11]	—	1,28	1,97 [11]	—
Cu(111)	8,72	10,14 [11]	—	0,1	1,21 [11]	—	1,27	—	—
Ni	9,9	8,92 [10]	—	1,45	0,47 [10]	—	1,01	—	—

В соответствии с циклом Борна—Габера энергия связи атомарного водорода с поверхностью E_a определяется соотношением

$$E_a = E_p + \Phi - I,$$

где Φ — работа выхода электрона, I — потенциал ионизации атома водорода. В расчетах использовались значения работы выхода, приведенные в [12].

Данные расчетов позволяют прийти к выводу, что связанный на поверхности металла протон не следует рассматривать ни как ион с единственным положительным зарядом, ни как нейтральный атом — его зарядовое состояние является промежуточным, а электронную плотность нельзя рассматривать как сумму плотностей, соответствующих невозмущенной поверхности металла и свободному атому водорода, даже при решении простейших задач.

На основании полученных результатов была произведена оценка вибрационных энергий протонов, связанных в поле поверхности металла. Если считать, что эффективный потенциал $U(\mathbf{R})$, в котором находится протон, вблизи положения равновесия может рассматриваться как потенциал гармонического осциллятора, то вибрационная энергия допускает оценку

$$E_{\text{vibr}} = \left(k + \frac{1}{2} \right) \left(\frac{1}{m_p} \frac{d^2 U(\mathbf{R})}{dX^2} \Big|_{X=X_0} \right)^{1/2},$$

где m_p — 1836,44 — масса протона в атомных единицах массы, $k=0, 1, 2, \dots$. Практический интерес представляют значения $k=0$ и $k=1$. Результаты расчета приведены в табл. 2 в сравнении с результатами эксперимента [13]. Вычисления E_{vibr} в одночастичном методе функционалов плотности не производились, поэтому нет возможности сравнить точность результатов, полученных в разных методах. Значение E_{vibr} для водорода, адсорбированного на никеле, меди и палладии, согласуются с экспериментальными данными.

Таблица 2

Металл	E_{vibr} , МэВ			
	$k=0$		$k=1$	
	Теория	Эксперимент	Теория	Эксперимент
W	84	—	252	—
Cu(100)	59	24,9	177	—
Ni(100)	81	78	243	93
Ir	78	—	234	—
Pd(100)	58	63	174	—

ми; некоторое расхождение может быть вызвано тем, что измерения производились для монокристаллических образцов (во всех трех случаях для грани (100)). Для вольфрама и иридия экспериментальных данных по E_{vibr} не имеется.

Сравнение результатов, полученных в методе многочастичных функционалов плотности и в методе Хюэнберга—Кона—Шэма, позволяет сделать вывод о том, что предлагаемый подход при описании неоднородных ферми-систем обеспечивает большую точность, чем традиционный одночастичный. Это связано с тем, что построение эффективного одночастичного потенциала при замене реального гамильтониана системы суммой одночастичных становится тем труднее, чем большей неоднородностью обладает система. Именно этим обстоятельством объясняется неуспешность одночастичного метода функционалов плотности при описании систем «металл+адатом» [5, 7]. Метод многочастичных функционалов плотности позволяет оперировать истинными потенциалами взаимодействия частиц с внешними полями и между собой, без замены их эффективными одночастичными, что значительно увеличивает возможности этого метода по сравнению с традиционным одночастичным подходом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Еркович О. С., Комаров В. В., Попова А. М., Борзиллов В. А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1994. 35, № 2. С. 33.
2. Еркович О. С., Комаров В. В., Попова А. М., Мельсхаймер О., Нейман Х. // Там же; 1991. 32, № 4. С. 42.
3. Еркович О. С. Функционал кинетической энергии в методе многочастичных функционалов плотности. Деп. ВИНТИ № 1554-В94 от 22.06.94.
4. Теория неоднородного электронного газа/Под. ред. Ф. Лундквиста, Н. М. Марча. М., 1984.
5. Dreizler R. M., Gross E. K. U. Density Functional Theory. Springer-Verlag, 1990.
6. Достижения электронной теории металлов/Под ред. П. Цише, Г. Леманна. Т. 2. М., 1984.
7. Ying S. C., Svith J. R., Kohn W. // Phys. Rev. 1975. B11, N 4, P. 1483.
8. Herft H.-J., Bauer E. // Surf. Sci. 1986. 175, N 21. P. 336.
9. Гречушкина Г. П., Якубенко Э. Ф. // Журнал физ. химии. 1984. 58, № 1. С. 182.
10. Бабенкова Л. В., Благовещенская И. Н. // Там же. 58, № 4. С. 947.
11. Moffat J. B., Boerner D. // Surf. Sci. 1982. 114, N 1. P. 109.
12. Физические величины/Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М., 1991.
13. Karlsson P.-A., Marttenson A.-S., Andersson S., Nordlander P. // Surf. Sci. 1986. 175, N 2. P. L759.

Поступила в редакцию
14.12.94

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1995. Т. 36, № 4

РАДИОФИЗИКА

УДК 535.417

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СЛОЯ С СИЛЬНОЙ ЗАВИСИМОСТЬЮ ПРОВОДИМОСТИ ОТ НАПРЯЖЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КОМПОНЕНТЫ ПОЛЯ ВОЛНЫ

М. И. Акимов, А. В. Козарь

(кафедра радиофизики)

Представлена оригинальная простая модель, описывающая оптические свойства веществ, на поверхности которых под воздействием падающей волны возникает диэлектрический пробой. Численные расчеты показали, что в такой системе может возникнуть самовоздействие падающей волны. Дано сравнение с экспериментальными наблюдениями самовоздействия в случае постоянного электрического поля.